

526, 474

10/526474

(2) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年4月8日 (08.04.2004)

PCT

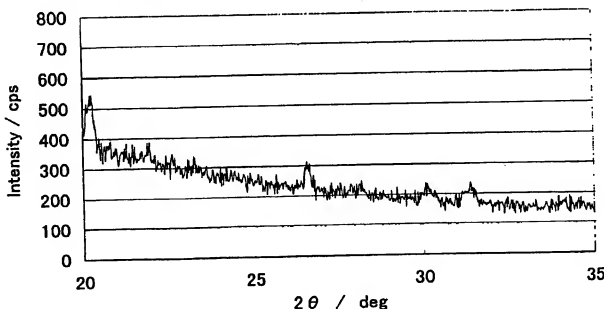
(10) 国際公開番号
WO 2004/030126 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/58, 4/02, 10/40
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007223
(22) 国際出願日: 2003年6月6日 (06.06.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2002-279198 2002年9月25日 (25.09.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セイミケミカル株式会社 (SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒253-8585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号 Kanagawa (JP).
(72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 異 功司 (TATSUMI, Koji) [JP/JP]; 〒253-8585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP). 数原 学 (SUHARA, Manabu) [JP/JP]; 〒253-8585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP). 斎藤 尚 (SAITO, Naoshi) [JP/JP]; 〒253-8585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP). 堀地 和茂 (HORICHI, Kazushige) [JP/JP]; 〒253-8585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP). 実桐 幸男 (JITSUGIRI, Yukio) [JP/JP]; 〒253-8585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP).

(続葉有)

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用正極材料およびその製造方法



(57) Abstract: A positive electrode material for lithium ion secondary battery that is for high voltage and high capacity uses and ensures high cycle durability and high safety, comprising a granular active substance of positive electrode for lithium ion secondary battery represented by the general formula $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{A}_b\text{B}_c\text{O}_4\text{F}_f$ (wherein A is Al or Mg; B is a transition element of Group 4; $0.90 \leq a \leq 1.10$; $0.97 \leq b \leq 1.00$; $0.0001 \leq c \leq 0.03$; $0.0001 \leq d \leq 0.03$; $1.98 \leq e \leq 2.02$; $0 \leq f \leq 0.02$; and $0.0001 \leq c+d \leq 0.03$), the element A, the element B and the fluorine uniformly existing in the vicinity of grain surface.

(57) 要約: 一般式、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{A}_b\text{B}_c\text{O}_4\text{F}_f$ (AはAlまたはMg, Bは4族遷移元素、 $0.90 \leq a \leq 1.10$, $0.97 \leq b \leq 1.00$, $0.0001 \leq c \leq 0.03$, $0.0001 \leq d \leq 0.03$)

(続葉有)

WO 2004/030126 A1



(74) 代理人: 大原 拓也 (OHARA, Takuya); 〒102-0082 東京都千代田区一番町4-4 一番町笹田ビル 弁理士
大原特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

$0.03, 1.98 \leq e \leq 2.02, 0 \leq f \leq 0.02, 0.0001 \leq c + d \leq 0.03$)で表される粒子状のリチウムイオン二次電池用正極活物質であり、かつ、元素A、元素Bおよびフッ素が粒子の表面近傍に均一に存在している、高電圧および高容量用途、高サイクル耐久性および高安全性を持ったリチウムイオン二次電池用正極材料を得る。

明 細 書

リチウム二次電池用正極材料およびその製造方法

5 技術分野

本発明はリチウムイオン二次電池において、特に高電圧での使用下で高容量かつ高サイクル特性に優れた正極材料およびその製造方法に関する。

背景技術

10 近年、種々の電子機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、小型、軽量で、かつ、高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池に対する需要が増大し、以前にも増して特性の優れた非水電解液二次電池用の開発が望まれている。

非水電解液二次電池の正極材料には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などが使われており、特に LiCoO_2 はその安全性、容量などの面から多く使われている。この材料は充電に伴って、結晶格子内のリチウムがリチウムイオン15 となって電解液に脱し、また、放電に伴って、リチウムイオンが電解液から結晶格子に可逆的に挿入されることで、正極活物質としての機能を発現している。

理論上、ひとつの LiCoO_2 格子に対し、ひとつのリチウムの脱挿入が可能である。ところが、実際に大半のリチウムを脱挿入すると LiCoO_2 の劣化20 が激しく、特にサイクル性に大きな損傷をあたえる。そのため、現状ではひとつの LiCoO_2 に対して約0.55個のリチウムイオンを脱挿入しているのみであり、このとき1gの LiCoO_2 につき、約150mAhの容量を使用するのみであった。

より大量のリチウムイオンを脱挿入することによって、容量の増大が見込まれるが、現状以上にリチウムイオンの脱挿入を行うと、 LiCoO_2 結晶格子の相転移や、それに伴う粒子、結晶格子の損傷、または結晶格子からのコバルトイ25 オンの溶出などによって、 LiCoO_2 に激しい劣化が起き、十分なサイクル性を確保できないといった問題があった。

LiCoO_2 にジルコニウムを5重量%ドーピングすることにより、4.5Vで

のサイクル耐久性を向上させる試みもあるが、初期容量の低下が大きく、また、
サイクル耐久性も不満足なものであった (Z. Chen, J. R. Dahn 1
1st International Meeting of Lithium
Battery June 23-28, 2002, Monterey, USA
5 アブストラクト番号 266 参照)。

したがって、本発明の目的は、高電圧に対する劣化防止に優れ、高容量、高
安全かつサイクル耐久性に優れた高電圧用リチウムイオン二次電池用の正極活物
質を提供することにある。

10 発明の開示

上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、リチウム二
次電池用コバルト酸リチウムを主体とする粒子状正極活物質に対して、複数の特
定量の特定の金属元素を同時に添加することによって、または、さらにフッ素を
同時に添加することによって、従来過充電と言われた高電圧の領域においてさえ、
15 良好なサイクル特性を有することが見出された。

本発明において、高電圧とはリチウム電極基準で充電電圧が 4.4V 以上の
電圧を意味する。さらに、具体的な充電電圧としては、4.5V が例示される。
このとき、1g の LiCoO_2 につき、約 185~190mAh の容量を使用す
ることができ、これは 1つの LiCoO_2 につき約 0.7 個のリチウムを脱挿入す
20 ることに相当する。

本発明において、なぜに高電圧の領域で、良好なサイクル特性が発現するの
かのメカニズムは必ずしも明らかではないが、特定の金属元素が同時に添加され、
それらが粒子表面に存在、あるいは一部が溶解することによって、大半のリチウ
ムイオンが引き抜かれた高電圧条件下にあって、これら金属元素らが結晶格子の
25 支柱として働き、相転移や膨張収縮に伴う結晶格子のひずみを緩和し、劣化を抑
えるものと思われる。同時に、コバルト原子が電解液と直接接触する機会を減ら
し、また、粒子に局所的におこる過充電状態をなくすため、劣化が抑えられるも
のと思われる。

かくして、本発明のリチウム二次電池用正極材料は、一般式、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{A}$

、 $B_4O_5F_1$ (AはAlまたはMg, Bは4族遷移元素, $0.90 \leq a \leq 1.10$, $0.97 \leq b \leq 1.00$, $0.0001 \leq c \leq 0.03$, $0.0001 \leq d \leq 0.03$, $1.98 \leq e \leq 2.02$, $0 \leq f \leq 0.02$, $0.0001 \leq c+d \leq 0.03$)で表される粒子状のリチウムイオン二次電池用正極活物質であり、かつ、元素A、
5 元素Bおよびフッ素が粒子の表面近傍に均一に存在していることに特徴を備えている。

なお、本発明において、「均一に存在」とは、粒子表面近傍に上記各元素が実質的に均一に存在している場合のみならず、粒子間における上記各元素の存在量がほぼ等しい場合も含まれ、そのいずれか一方が満足されていればよく、特に
10 はその両方が満足されていることが好ましい。すなわち、粒子間における上記各元素の存在量がほぼ等しく、かつ、1個の粒子の表面に上記各元素が均一に存在していることが特に好ましい。

本発明において、上記粒子状のリチウムイオン二次電池用正極活物質に含まれる上記AまたはBで表される元素の少なくとも一部が粒子のコバルト原子を置換した固溶体であることが好ましい。元素Aと元素Bの好ましい原子比は 0.3
15 $3 \leq c/d \leq 3.00$ かつ $0.002 \leq c+d \leq 0.02$ である。

本発明において、元素Aはアルミニウムまたはマグネシウムのいずれかで、元素Bは4族遷移元素から選択されるが、元素Aはマグネシウムであることが好ましい。元素Aがマグネシウムである場合は、マグネシウムは主としてリチウム
20 サイトを置換すると考えられる。また、元素Bはジルコニウムであることが好ましい。

また、本発明は、Cu-K α 線を用いた高感度X線回折スペクトルにおいて、 $2\theta \quad 28 \pm 1^\circ$ における回折ピークが認められないことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料を提供する。

25 なお、本発明において、高感度X線回折スペクトルとは、X線管球の加速電圧50KVー加速電流250mAにおいて得られる回折スペクトルを意味する。通常のX線回折スペクトルは40KVー加速電流40mA前後であり、これでは本発明にて注目し、かつ電池性能に大きく影響を及ぼす微量の不純物相を分析ノイズを抑止しつつ、高精度かつ短時間に検出するのは難しい。

たとえば、元素Bがジルコニウムの場合、コバルト原子、リチウム原子と酸素原子との結合状態は高感度X線回折スペクトルにより定量できる。元素Bがジルコニウムでコバルト原子と固溶している場合は、ジルコニウムの単独酸化物(ZrO_2)由来の回折スペクトルは認められず、一部 Li_2ZrO_3 のスペクトルが観測されるのみである。 Li_2ZrO_3 のスペクトル強度はジルコニウムと元素Aの仕込みモル比、焼成方法等により影響される。

すなわち、元素Bがコバルト原子と固溶していない場合は、元素Bの単独酸化物由来の回折スペクトルが顕著に観察される。元素Bの単独酸化物の回折スペクトル強度から元素Bの固溶量が観測できる。元素Bはコバルトサイトを置換して固溶するが、その固溶量は60%以上、特に75%以上が好ましい。

本発明者らは、元素Bは単独酸化物としての存在量が少ないと電池性能が向上することを見出した。したがって、本発明は、元素Bの単独酸化物の存在量が20%以下であることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料を提供する。

元素Bの単独酸化物の存在量が20%超であると、高電圧での充放電サイクル耐久性の向上効果が低下するので好ましくない。元素Bの単独酸化物の存在量は特に好ましくは10%以下である。

本発明者らは、特に元素Bとしてジルコニウムを選択し、元素Aとしてマグネシウムを選択し、これらを共存させて特定の方法で製造することにより得られた特定構造の正極材料が格段に高電圧での充放電サイクル耐久性が向上することを見出した。

ここで特定構造とは、具体的には、添加したジルコニウムがコバルト酸リチウムの粒子表面で、単独酸化物として存在しないようにすることが肝要であり、そのために、マグネシウムをジルコニウムに対し上記した特定原子比率($0.3 \leq c/d \leq 3.00$ かつ $0.002 \leq c+d \leq 0.02$)で添加し、ジルコニウム化合物とマグネシウム化合物の共存下でコバルト酸リチウムを形成するが特に好ましいことを見出した。すなわち、マグネシウムの共存はジルコニウムの反応性を高める効果が顕著であることを見出した。また、マグネシウムの存在は生成コバルト酸リチウム中の CO_3O_4 含有量を低減する効果があることも分かった。

ジルコニウムとマグネシウムの同時添加により特異な特性向上が得られる作

用機構は明らかでないが、ジルコニウムとマグネシウムの同時添加により、コバルト酸リチウム粒子の表面に均一な不活性皮膜が形成され、コバルト酸リチウム結晶構造の充放電に伴う粒子表面からの結晶崩壊を抑止することができるためと推察される。

5 本発明において、ジルコニウムとマグネシウムの同時添加により特異な特性向上が認められることを明らかにしたが、かかる元素の組合せはこの組合せに限定されるものでなく、添加元素Bが単独酸化物として存在しないように元素Bの反応性を高める元素Aの組合せを選ぶことができる。元素Aとしては、上記したように特にマグネシウムが好ましく採用される。

10 また、本発明は、上記粒子状のリチウムイオン二次電池用正極活物質が、一次粒子が10個以上凝集して二次粒子を形成した粒子からなり、上記二次粒子の平均粒径が $2 \sim 20 \mu\text{m}$ であることを特徴としている。このような凝集体の二次粒子構造とすることにより、電極層の活物質の充填密度の向上や大電流充放電特性の向上が図れる。

15 また、上記した一般式、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{B}_b\text{O}_c\text{F}_f$ (AはAlまたはMg, Bは4族遷移元素, $0.90 \leq a \leq 1.10$, $0.97 \leq b \leq 1.00$, $0.0001 \leq c \leq 0.03$, $0.0001 \leq d \leq 0.03$, $1.98 \leq e \leq 2.02$, $0 \leq f \leq 0.02$, $0.0001 \leq c + d \leq 0.03$)で表される粒子状のリチウムイオン二次電池用正極活物質であり、かつ、元素A、元素Bおよびフッ素が粒子の表面近傍
20 に均一に存在しているリチウム二次電池用正極材料の好適な製造方法として、本発明は、一次粒子が10個以上凝集して二次粒子を形成した粒子からなり、少なくともオキシ水酸化コバルトまたは水酸化コバルトのいずれか含むコバルト原料と、炭酸リチウムと、上記元素Aおよび元素Bを含む原料とを混合して焼成することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法を提供する。

図面の簡単な説明

25 第1図は、実施例2で得られた正極活物質粉末のX線回折スペクトルを示すグラフ、第2図は、実施例10で得られた正極活物質粉末のX線回折スペクトルを示すグラフ、第3図は、比較例4で得られた正極活物質粉末のX線回折スペ

トルを示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のリチウム二次電池用の粒子状正極活物質は、上記のように、一般式、

5 $Li_xCo_yA_zB_dO_{x+y+f}$ を有する。この一般式において、a は 0.90 ~ 1.10, b は 0.97 ~ 1.00, c は 0.0001 ~ 0.03, d は 0.0001 ~ 0.03, e は 1.98 ~ 2.02, f は 0 ~ 0.02 で、かつ、c + d が 0.0001 ~ 0.03 であることが好ましい。

10 また、元素AとしてはAlまたはMg, 元素Bとしては周期表のIV族に属する少なくとも1種の元素であることが好ましい。周期表IV族元素としては、Ti, Zr, Hf が例示される。

本発明のリチウム二次電池の正極活物質は、好ましくは球形をした粒子状であり、その平均粒径が、好ましくは2 ~ 20 μm 、特に3 ~ 15 μm を有することが好ましい。

15 平均粒径が2 μm より小さい場合には、緻密な電極層を形成することが困難となり、逆に20 μm を超えた場合には、平滑な電極層表面を形成するのが困難となるので好ましくない。

また、上記正極活物質は、微粒子の一次粒子が10個以上凝集して二次粒子を形成した粒子であることが好ましく、これによれば電極層の活物質の充填密度を向上させることができるとともに、大電流充放電特性の改善が図れる。

20 本発明の粒子状正極活物質は、その粒子表面に元素A, BまたはFが実質的に均一に存在していることが必要である。言い換えれば、粒子の内部に元素A, BまたはFが実質的に存在していないことが必要である。このような場合、正極活物質はその表面に元素A, BまたはFが存在するので、微量の添加により効果を発現させることができる。内部に存在するときは本発明の効果が得られない。

25 本発明の効果、すなわち、正極活物質として、高電圧使用下において高容量、高サイクル特性を発現させるために粒子内部に元素A, Bまたはフッ素原子を添加する場合は多量の添加を要する。

しかしながら、多量に添加すると、むしろ初期容量の低下、大電流放電特性

の低下などを招くことになり、少量の添加で表面のみに存在させることが望ましい。なかでも、元素A、Bは粒子表面から好ましくは100nm以内、特に好ましくは30nm以内に存在することが好適である。

上記正極活物質の粒子表面に存在する元素A、Bの一部は、粒子内部のコバルト原子を置換した固溶体であることが好ましい。また、フッ素原子の一部は粒子内部の酸素原子で置換した固溶体であることが好ましい。

かかる場合、正極活物質の粒子表面のコバルトおよび酸素原子が露出しないので添加元素の効果がより発現されるので好ましい。その結果、高電圧用途正極活物質としてのサイクル性が効果的に改良される。フッ素原子を添加すると、電池の安全性やサイクル特性の改良効果があるので好ましい。

本発明の粒子状正極活物質に含有される元素A原子および元素B原子とコバルト原子の原子比(c/b および d/b)は、それぞれ0.0001~0.02が必要であり、さらに、これらが同時に添加されることが必要であり、元素A原子と元素B原子の合計量とコバルト原子の原子比($(c+d)/b$)が0.0001~0.02が必要であることが判明した。

かかる元素A原子比および元素B原子比が、それぞれ0.0001よりも小さい場合には、高サイクル性にかかわる改良効果が少なくなるので好ましくない。一方、元素A原子と元素B原子の合計量の原子比が0.02を超える場合には、初期容量の低下が顕著になるので好ましくない。

また、フッ素原子とコバルト原子の原子比は安全性やサイクル特性の向上のために、0.0001~0.02が好ましく、特に0.0005~0.008が好適である。フッ素原子の原子比が、この値を超えると放電容量の低下が顕著となるのでこのましくない。

さらに、本発明の粒子状正極活物質はプレス密度として、2.7~3.3g/cm³を有することが好ましい。プレス密度が2.7g/cm³よりも小さいときは、粒子状正極活物質を用いて正極シートを形成したときの正極の初期体積容量密度が低くなり、逆に3.3g/cm³よりも大きいときは、正極の初期重量容量密度が低下したり、ハイレート放電特性が低下するので好ましくない。なかでも、粒子状正極活物質のプレス密度は、2.9~3.2g/cm³が好適であ

る。

本発明では、プレス密度を高くできるので、コバルト原料として、一次粒子が多数凝集して二次粒子を形成するほぼ球状のオキシ水酸化コバルトを使用するのが好ましい。ここで、プレス密度とは、粉体を 0.32 t/cm^2 の圧力でプレスしたときの体積と粉体重量から求めた数値を意味する。

また、本発明の粒子状正極活物質の比表面積は $0.2 \sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましい。比表面積が $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合には、初期単位重量当りの放電容量が低下し、逆に $1 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合にも、初期単位体積当りの放電容量が低下し、本発明の目的の優れた正極活物質は得られない。比表面積はなかでも、 $0.3 \sim 0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ が好適である。

本発明の粒子状正極活物質の製造法は必ずしも制限されず、既知の方法により製造することができる。例えば、コバルト原料としては、水酸化コバルト、四三酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト、なかでも高い電池性能を発揮させられるのでオキシ水酸化コバルトおよび水酸化コバルトが好ましい。また、コバルト原料としては、一次粒子が10個以上凝集して二次粒子を形成した粒子からなり、かつ、少なくともオキシ水酸化コバルトまたは水酸化コバルトのいずれかかを含むコバルト原料が高い電池性能が得られるので好ましい。

元素AおよびBの原料としては、酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩、有機酸塩、オキシ水酸化物、フッ化物、なかでも高い電池性能を発揮させやすいので水酸化物、フッ化物が好ましい。リチウム原料としては、炭酸リチウム、水酸化リチウムが好ましい。また、フッ素原料としては、フッ化リチウム、フッ化アルミニウムまたはフッ化マグネシウムが好ましい。

これらの各原料物質の混合物、好ましくは元素AまたはB含有酸化物、元素AまたはB含有水酸化物から選ばれ得る少なくとも1種と、フッ化リチウムと、水酸化コバルト、オキシ水酸化コバルトまたは酸化コバルトと、炭酸リチウムとの混合物を、酸素含有雰囲気下に $600 \sim 1050^\circ\text{C}$ 、好ましくは $850 \sim 1000^\circ\text{C}$ で、好ましくは $4 \sim 48$ 時間、特に $8 \sim 20$ 時間焼成し、複合酸化物に転化せしめることにより製造される。また、元素AまたはB含有化合物とフッ化リチウムの代わりに、元素AまたはB含有フッ化物を用いると良好な電池性能が

得られる。

酸素含有雰囲気としては、酸素濃度を好ましくは10容量%以上、特に40容量%以上含む酸素雰囲気の使用が好ましい。かかる複合酸化物は、上記各原料の種類、混合組成および焼成条件を変えることにより、上記した本発明を満足

5 させることができる。また、本発明では、上記焼成にあたっては予備焼成することができる。予備焼成は、酸化雰囲気にて、好ましくは450～550℃で、好ましくは4～20時間で行うのが好適である。

また、本発明の正極活物質の製造は、必ずしも上記の方法に限定されず、例えば、金属フッ化物、酸化物および／または水酸化物を原料として正極活物質を

10 合成し、さらにフッ素ガス、 NF_3 、 HF などのフッ素化剤で表面処理することによって製造することもできる。

本発明の目的物である上記した一般式、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$ (A はAlまたはMg、 B は4族遷移元素、 $0.90 \leq a \leq 1.10$ 、 $0.97 \leq b \leq 1.00$ 、 $0.0001 \leq c \leq 0.03$ 、 $0.0001 \leq d \leq 0.03$ 、 $1.98 \leq e \leq 2.02$ 、 $0 \leq f \leq 0.02$ 、 $0.0001 \leq c + d \leq 0.03$)で表される粒子状のリチウムイオン二次電池用正極活物質であり、かつ、元素A、元素Bおよびフッ素が粒子の表面近傍に均一に存在しているリチウム二次電池用正極材料を製造するにあたって、本発明は、一次粒子が10個以上凝集して二次粒子を形成した粒子

15 からなり、少なくともオキシ水酸化コバルトまたは水酸化コバルトのいずれか含むコバルト原料と、炭酸リチウムと、上記元素Aおよび元素Bを含む原料とを混合して焼成することの特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法をも提供する。

本発明の粒子状の正極活物質からリチウム二次電池用の正極を得る方法は、常法に従って実施できる。例えば、本発明の正極活物質の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛、ケッチエンブラック等のカーボン系導電材と、結合材とを混合することにより正極合剤が形成される。結合材には、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂等が用いられる。

25

上記の正極合剤を、N-メチルピロリドンなどの分散媒に分散させたスラリー

一をアルミニウム箔等の正極集電体に塗工・乾燥およびプレス圧延せしめて正極活物質層を正極集電体上に形成する。

本発明の正極活物質を正極に使用するリチウム電池において、電解質溶液の溶媒としては炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート（EC）等が例示される。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が例示される。

上記炭酸エステルは単独でも２種以上を混合して使用してもよい。また、他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極活物質の材料によっては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。

また、これらの有機溶媒にフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（例えばアトケム社製カイナー）、フッ化ビニリデンーパーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体を添加し、下記の溶質を加えることによりゲルポリマー電解質としても良い。

電解質溶液の溶質としては、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等をアニオンとするリチウム塩のいずれか１種以上を使用することが好ましい。上記の電解質溶液またはポリマー電解質は、リチウム塩からなる電解質を前記溶媒または溶媒含有ポリマーに $0.2 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ の濃度で添加するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、電解質の電気伝導度が低下する。より好ましくは $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ が選定される。セパレータには多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレンフィルムが使用される。

本発明の正極活物質を正極に使用するリチウム電池の負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料である。負極活物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表 14、15 族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等が挙げられる。

炭素材料としては、様々な熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、土壤黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛等を使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔等が用いられる。

5 本発明における正極活物質を使用するリチウム二次電池の形状には、特に制約はない。シート状（いわゆるフィルム状）、折り畳み状、巻回型有底円筒形、ボタン形等が用途に応じて選択される。

実施例

10 次に、本発明の具体的な実施例 1～11 と、その比較例 1～8 について説明する。

[実施例 1]

一次粒子が 50 個以上凝集して二次粒子を形成した平均粒径 D_{50} が $1.0 \mu\text{m}$ のオキシ水酸化コバルト粉末と、炭酸リチウム粉末と、水酸化アルミニウム粉末と、酸化ジルコニウム粉末を所定量混合した。これら 4 種の粉末を乾式混
15 合した後、大気中、 950°C にて 14 時間焼成した。焼成後の粉末を湿式溶解し、ICP および原子吸光分析により、コバルト、アルミニウム、ジルコニウムおよびリチウムの含量を測定した結果、粉末の組成は $\text{LiCoO}_2 \cdot 0.99\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.005\text{ZrO}_2$ であった。

20 焼成後の粉末（正極活物質粉末）について、粉末の窒素吸着法により求めた比表面積は $0.37 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、レーザー散乱式粒度分布系で求めた平均粒径 D_{50} は $11.8 \mu\text{m}$ であった。焼成後の粉末の表面を XPS 分析した結果、アルミニウムに起因する $\text{Al } 2\text{P}$ の強いシグナルと、ジルコニウムに起因する $\text{Zr } 3\text{P}$ の強いシグナルが検出された。

25 また、この粉末について、10 分間、スパッタリングした後、XPS 分析をしたところ、XPS によるアルミニウムおよびジルコニウムのシグナルは、スパッタリング前のシグナルのそれぞれ 10% および 13% にまで減衰した。このスパッタリングは約 30 nm の深さの表面エッチングに相当する。このことからアルミニウムおよびジルコニウムが粒子表面に存在していることが分かった。また、

SEM（走査型電子顕微鏡）による観察の結果、得られた正極活物質粉末は一次粒子が30個以上凝集して二次粒子を形成していた。

このようにして得た $\text{LiCoO}_{0.99}\text{Al}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ 粉末とアセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレン粉末とを、80/16/4の重量比で混合し、トルエンを添加しつつ混練、乾燥し、厚さ150 μm の正極板を作製した。

そして、厚さ20 μm のアルミニウム箔を正極集電体とし、セパレータには厚さ25 μm の多孔質ポリプロピレンを用い、厚さ500 μm の金属リチウム箔を負極に用い、負極集電体にニッケル箔20 μm を使用し、電解液には1ML $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ （1：1）を用いてステンレス製簡易密閉セルをアルゴングローブボックス内で組立てた。

この電池について、まず25℃にて正極活物質1gにつき75mAの負荷電流で4.5Vまで充電し、正極活物質1gにつき75mAの負荷電流で2.75Vまで放電して初期放電容量を求めた。さらに、充放電サイクル試験を50回行った。

25℃、2.75～4.5V、放電レート0.5Cにおける初期放電容量は186.4mAh/gであり、平均電圧は4.019Vであった。50回充放電サイクル後の容量維持率は86.9%であった。

また、同様の電池をもうひとつ作製した。この電池については、4.3Vで10時間充電し、アルゴングローブボックス内で解体し、充電後の正極体シートを取り出し、その正極体シートを洗浄後、径3mmに打ち抜き、ECとともにアルミカプセルに密閉し、走査型差動熱量計にて5℃/分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した。その結果、4.3V充電品の発熱開始温度は166℃であった。

【実施例2】

水酸化アルミニウムを使用する代わりに、水酸化マグネシウムを用いた他は実施例1と同様な方法で正極活物質を合成し、組成分析と物性測定ならびに電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCoO}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ であった。

また、焼成後の粉末の窒素吸着法により求めた比表面積は0.32 m^2/g

であり、レーザー散乱式粒度分布計で求めた平均粒径 D_{50} は $12.5\mu\text{m}$ であった。マグネシウムおよびジルコニウムは表面に存在していた。 25°C 、 $2.75\sim 4.5\text{V}$ 、放電レート 0.5C における初期放電容量は 192.0mAh/g であり、平均電圧は 4.009V であった。 50 回充放電サイクル後の容量維持率は 92.0% であった。

焼成後の粉末の $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いた高感度X線回折法により、リガク社製RINT2500型X線回折装置を用い、加速電圧 50KV 、加速電流 250mA 、走査速度 $1^\circ/\text{分}$ 、ステップ角度 0.02° 、発散スリット 1° 、散乱スリット 1° 、受光スリット 0.3mm 、モノクロ単色化あり、の条件でX線回折スペクトルを得た。得られたスペクトルを図1に示す。図1より $2\theta\ 28\pm 1^\circ$ における回折スペクトルは認められず、ジルコニウムは単独酸化物として存在していないことが分かった。

また、X線回折スペクトルの解析によりジルコニウムはコバルトと約 90% 固溶し、 Li_2ZrO_3 として約 10% 存在していることが分かった。また、SEMによる観察の結果、得られた正極活物質粉末は一次粒子が 30 個以上凝集して二次粒子を形成していた。

【実施例3】

一次粒子が 50 個以上凝集して二次粒子を形成した平均粒径 D_{50} が $10.7\mu\text{m}$ のオキシ水酸化コバルト粉末と、炭酸リチウム粉末と、水酸化アルミニウム粉末と、酸化ジルコニウム粉末と、フッ化リチウム粉末を所定量混合した他は実施例1と同様な方法で正極活物質を合成し、組成分析と物性測定ならびに電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{1.9924}\text{F}_{0.0076}$ であった。

また、焼成後の粉末の窒素吸着法により求めた比表面積は $0.34\text{m}^2/\text{g}$ であり、レーザー散乱式粒度分布計で求めた平均粒径 D_{50} は $12.8\mu\text{m}$ であった。アルミニウム、ジルコニウムおよびフッ素は表面に存在していた。また、SEMによる観察の結果、得られた正極活物質粉末は一次粒子が 30 個以上凝集して二次粒子を形成していた。

25°C 、 $2.75\sim 4.5\text{V}$ 、放電レート 0.5C における初期放電容量は

185.6 mAh/gであり、平均電圧は4.02 Vであった。50回充放電サイクル後の容量維持率は88.0%であった。また、4.3 V充電品の発熱開始温度は173℃であった。

[実施例4]

- 5 一次粒子が50個以上凝集して二次粒子を形成した平均粒径D50が10.7 μ mのオキシ水酸化コバルト粉末と、炭酸リチウム粉末と、水酸化マグネシウム粉末と、酸化ジルコニウム粉末と、フッ化リチウム粉末を所定量混合した他は実施例1と同様な方法で正極活物質を合成し、組成分析と物性測定ならびに電池性能試験を行った。その結果、組成はLiCo_{0.99}Mg_{0.005}Zr_{0.005}O_{1.9924}F_{0.0076}であった。

- 10 また、焼成後の粉末の窒素吸着法により求めた比表面積は0.35 m²/gであり、レーザー散乱式粒度分布計で求めた平均粒径D50は12.7 μ mであった。マグネシウムおよびジルコニウムは表面に存在していた。また、SEMによる観察の結果、得られた正極活物質粉末は一次粒子が30個以上凝集して二次粒子を形成していた。

25℃、2.75~4.5 V、放電レート0.5 Cにおける初期放電容量は189.1 mAh/gであり、平均電圧は4.011 Vであった。50回充放電サイクル後の容量維持率は91.6%であった。

[実施例5]

- 20 酸化ジルコニウムを使用する代わりに、酸化ハフニウム粉末を用いた他は実施例1と同様な方法で正極活物質を合成し、組成分析と物性測定ならびに電池性能試験を行った。その結果、組成はLiCo_{0.99}Al_{0.005}Hf_{0.005}O₂であった。

- 25 また、焼成後の粉末の窒素吸着法により求めた比表面積は0.39 m²/gであり、レーザー散乱式粒度分布計で求めた平均粒径D50は12.2 μ mであった。アルミニウムおよびハフニウムは表面に存在していた。また、SEMによる観察の結果、得られた正極活物質粉末は一次粒子が30個以上凝集して二次粒子を形成していた。

25℃、2.75~4.5 V、放電レート0.5 Cにおける初期放電容量は

190.4 mAh/gであり、平均電圧は4.029Vであった。50回充放電サイクル後の容量維持率は88.0%であった。

[実施例6]

水酸化アルミニウムを使用する代わりに、水酸化マグネシウムを用いた他は
5 実施例5と同様な方法で正極活物質を合成し、組成分析と物性測定ならびに電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Hf}_{0.005}\text{O}_2$ であった。

また、焼成後の粉末の窒素吸着法により求めた比表面積は $0.41\text{ m}^2/\text{g}$
10 であり、レーザー散乱式粒度分布計で求めた平均粒径D50は $12.4\text{ }\mu\text{m}$ であった。マグネシウムおよびハフニウムは表面に存在していた。また、SEMによる観察の結果、得られた正極活物質粉末は一次粒子が30個以上凝集して二次粒子を形成していた。

25℃, 2.75~4.5V, 放電レート0.5Cにおける初期放電容量は
15 189mAh/gであり、平均電圧は4.009Vであった。50回充放電サイクル後の容量維持率は90.5%であった。

[実施例7]

酸化ジルコニウムを使用する代わりに、酸化チタン粉末を用いた他は実施例
1と同様な方法で正極活物質を合成し、組成分析と物性測定ならびに電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ であった。

20 また、焼成後の粉末の窒素吸着法により求めた比表面積は $0.41\text{ m}^2/\text{g}$ であり、レーザー散乱式粒度分布計で求めた平均粒径D50は $12.1\text{ }\mu\text{m}$ であった。アルミニウムおよびチタンは表面に存在していた。また、SEMによる観察の結果、得られた正極活物質粉末は一次粒子が30個以上凝集して二次粒子を形成していた。

25 25℃, 2.75~4.5V, 放電レート0.5Cにおける初期放電容量は187.6mAh/gであり、平均電圧は4.008Vであった。50回充放電サイクル後の容量維持率は88.2%であった。

[実施例8]

水酸化アルミニウムを使用する代わりに、水酸化マグネシウムを用いた他は、

実施例 7 と同様な方法で正極活物質を合成し、組成分析と物性測定ならびに電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCoO}_2 \cdot 0.05\text{MgO} \cdot 0.05\text{TiO}_2$ であった。

また、焼成後の粉末の窒素吸着法により求めた比表面積は $0.43 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、レーザー散乱式粒度分布計で求めた平均粒径 D_{50} は $12.0 \mu\text{m}$ であった。マグネシウムおよびチタニウムは表面に存在していた。また、SEM による観察の結果、得られた正極活物質粉末は一次粒子が 30 個以上凝集して二次粒子を形成していた。

25°C 、 $2.75 \sim 4.5 \text{ V}$ 、放電レート 0.5 C における初期放電容量は 187.3 mAh/g であり、平均電圧は 4.005 V であった。50 回充放電サイクル後の容量維持率は 86.5% であった。

[実施例 9]

水酸化アルミニウムと酸化ジルコニウムの量を変えた他は、実施例 1 と同様な方法で正極活物質を合成し、組成分析と物性測定ならびに電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCoO}_2 \cdot 0.01\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.01\text{ZrO}_2$ であった。

また、焼成後の粉末の窒素吸着法により求めた比表面積は $0.39 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、レーザー散乱式粒度分布計で求めた平均粒径 D_{50} は $12.6 \mu\text{m}$ であった。マグネシウムおよびチタニウムは表面に存在していた。また、SEM による観察の結果、得られた正極活物質粉末は一次粒子が 30 個以上凝集して二次粒子を形成していた。

25°C 、 $2.75 \sim 4.5 \text{ V}$ 、放電レート 0.5 C における初期放電容量は 185.3 mAh/g であり、平均電圧は 4.022 V であった。50 回充放電サイクル後の容量維持率は 86.5% であった。

[実施例 10]

水酸化マグネシウムと酸化ジルコニウムの量を変えた他は、実施例 2 と同様な方法で正極活物質を合成し、組成分析と物性測定ならびに電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCoO}_2 \cdot 0.05\text{MgO} \cdot 0.01\text{ZrO}_2$ であった。

また、焼成後の粉末の窒素吸着法により求めた比表面積は $0.35 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、レーザー散乱式粒度分布計で求めた平均粒径 D_{50} は $12.8 \mu\text{m}$ であった。

った。マグネシウムおよびチタニウムは表面に存在していた。

25℃, 2.75~4.5V, 放電レート0.5Cにおける初期放電容量は186.6mAh/gであり、平均電圧は4.003Vであった。50回充放電サイクル後の容量維持率は87.1%であった。

5 実施例2と同様にして、焼成後の粉末のCu-K α 線を用いた高感度X線回折法によりX線回折スペクトルを得た。得られたスペクトルを図2に示す。図2より2 θ 28 \pm 1°における回折スペクトルは認められず、ジルコニウムは単独酸化物として存在していないことが分かった。

10 また、X線回折スペクトルの解析によりジルコニウムはコバルトと約90%固溶し、Li₂ZrO₃として約10%存在していることが分かった。また、SEMによる観察の結果、得られた正極活性物質粉末は一次粒子が30個以上凝集して二次粒子を形成していた。

[実施例11]

15 実施例2において、コバルト原料として、オキシ水酸化コバルトの代わりに、一次粒子が100個以上凝集して二次粒子を形成した平均粒径D50が12.7 μ mの水酸化コバルトを用いたほかは、実施例2と同様な方法で正極活性物質を合成し、組成分析と物性測定ならびに電池性能試験を行った。その結果、組成はLiCo_{0.99}Mg_{0.005}Zr_{0.005}O₂であった。

20 また、焼成後の粉末の窒素吸着法により求めた比表面積は0.43m²/gであり、レーザー散乱式粒度分布計で求めた平均粒径D50は14.8 μ mであった。マグネシウムおよびジルコニウムは表面に存在していた。

25 25℃, 2.75~4.5V, 放電レート0.5Cにおける初期放電容量は190.0mAh/gであり、平均電圧は4.013Vであった。50回充放電サイクル後の容量維持率は93.3%であった。

実施例2と同様にして、焼成後の粉末のCu-K α 線を用いた高感度X線回折法によりX線回折スペクトルを得た。その結果、2 θ 28 \pm 1°における回折スペクトルは認められず、ジルコニウムは単独酸化物として存在していないことが分かった。

また、SEMによる観察の結果、得られた正極活性物質粉末は一次粒子が30

個以上凝集して二次粒子を形成していた。また、この実施例 11 で合成された正極活物質粉末を用いた電極層の充填性は実施例 2 のそれより向上していた。

〔比較例 1〕

水酸化アルミニウムおよび酸化ジルコニウムを使用しなかった他は、実施例 1 と同様な方法で正極活物質を合成し、組成分析と物性測定ならびに電池性能試験を行った。その結果、組成は LiCoO_2 であった。

また、焼成後の粉末の窒素吸着法により求めた比表面積は $0.32 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、レーザー散乱式粒度分布計で求めた平均粒径 D_{50} は $13.3 \mu\text{m}$ であった。マグネシウムおよびハフニウムは表面に存在していた。

25°C 、 $2.75 \sim 4.5 \text{ V}$ 、放電レート 0.5 C における初期放電容量は 194.5 mAh/g であり、平均電圧は 4.008 V であった。50 回充放電サイクル後の容量維持率は 74.4% であった。また、 4.3 V 充電品の発熱開始温度は 163°C であった。

〔比較例 2〕

酸化ジルコニウムを使用しなかった他は、実施例 1 と同様な方法で正極活物質を合成し、組成分析と物性測定ならびに電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ であった。

また、焼成後の粉末の窒素吸着法により求めた比表面積は $0.32 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、レーザー散乱式粒度分布計で求めた平均粒径 D_{50} は $13.4 \mu\text{m}$ であった。アルミニウムは表面に存在していた。

25°C 、 $2.75 \sim 4.5 \text{ V}$ 、放電レート 0.5 C における初期放電容量は 189.0 mAh/g であり、平均電圧は 4.016 V であった。50 回充放電サイクル後の容量維持率は 84.2% であった。

〔比較例 3〕

酸化ジルコニウムを使用しなかった他は、実施例 2 と同様な方法で正極活物質を合成し、組成分析と物性測定ならびに電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ であった。

また、焼成後の粉末の窒素吸着法により求めた比表面積は $0.29 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、レーザー散乱式粒度分布計で求めた平均粒径 D_{50} は $13.3 \mu\text{m}$ であった。

った。マグネシウムは表面に存在していた。

25℃, 2.75~4.5V, 放電レート0.5Cにおける初期放電容量は190.1mAh/gであり、平均電圧は3.980Vであった。50回充放電サイクル後の容量維持率は74.7%であった。

5 [比較例4]

水酸化アルミニウムを使用しなかった他は、実施例1と同様な方法で正極活物質を合成し、組成分析と物性測定ならびに電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCoO}_{0.99}\text{ZrO}_{0.01}\text{O}_2$ であった。

10 また、焼成後の粉末の窒素吸着法により求めた比表面積は $0.41\text{ m}^2/\text{g}$ であり、レーザー散乱式粒度分布計で求めた平均粒径D50は $13.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。ジルコニウムは表面に存在していた。

25℃, 2.75~4.5V, 放電レート0.5Cにおける初期放電容量は186.4mAh/gであり、平均電圧は4.022Vであった。50回充放電サイクル後の容量維持率は66.4%であった。

15 実施例2と同様にして、焼成後の粉末のCu-K α 線を用いた高感度X線回折法によりX線回折スペクトルを得た。得られたスペクトルを図3に示す。図3より $2\theta = 28 \pm 1^\circ$ における回折スペクトルが顕著に認められ、ジルコニウムの約40%が単独酸化物として存在していることが分かった。また、X線回折スペクトルの解析によりジルコニウムはコバルトと約50%固溶し、 Li_2ZrO_3 として約10%存在していることが分かった。

20 [比較例5]

水酸化アルミニウムを使用しなかった他は、実施例5と同様な方法で正極活物質を合成し、組成分析と物性測定ならびに電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCoO}_{0.99}\text{HfO}_{0.01}\text{O}_2$ であった。

25 また、焼成後の粉末の窒素吸着法により求めた比表面積は $0.43\text{ m}^2/\text{g}$ であり、レーザー散乱式粒度分布計で求めた平均粒径D50は $11.7\text{ }\mu\text{m}$ であった。ハフニウムは表面に存在していた。

25℃, 2.75~4.5V, 放電レート0.5Cにおける初期放電容量は190.4mAh/gであり、平均電圧は4.027Vであった。50回充放電

サイクル後の容量維持率は82.7%であった。

【比較例6】

水酸化アルミニウムを使用しなかった他は、実施例8と同様な方法で正極活物質を合成し、組成分析と物性測定ならびに電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCoO}_{1.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ であった。

また、焼成後の粉末の窒素吸着法により求めた比表面積は $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ であり、レーザー散乱式粒度分布計で求めた平均粒径 D_{50} は $12.7\text{ }\mu\text{m}$ であった。チタニウムは表面に存在していた。

25℃、2.75~4.5V、放電レート0.5Cにおける初期放電容量は186.4mAh/gであり、平均電圧は4.020Vであった。50回充放電サイクル後の容量維持率は78.3%であった。

【比較例7】

水酸化アルミニウムおよび酸化ジルコニウムを使用しなかった他は、実施例3と同様な方法で正極活物質を合成し、組成分析と物性測定ならびに電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCoO}_{1.9924}\text{F}_{0.0076}$ であった。

また、焼成後の粉末の窒素吸着法により求めた比表面積は $0.33\text{ m}^2/\text{g}$ であり、レーザー散乱式粒度分布計で求めた平均粒径 D_{50} は $13.2\text{ }\mu\text{m}$ であった。フッ素は表面に存在していた。

25℃、2.75~4.5V、放電レート0.5Cにおける初期放電容量は192.6mAh/gであり、平均電圧は4.012Vであった。50回充放電サイクル後の容量維持率は78.2%であった。

【比較例8】

水酸化アルミニウムおよび酸化ジルコニウムの量を変えた他は、実施例1と同様な方法で正極活物質を合成し、組成分析と物性測定ならびに電池性能試験を行った。その結果、組成は $\text{LiCo}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_2$ であった。

また、焼成後の粉末の窒素吸着法により求めた比表面積は $0.44\text{ m}^2/\text{g}$ であり、レーザー散乱式粒度分布計で求めた平均粒径 D_{50} は $11.9\text{ }\mu\text{m}$ であった。フッ素は表面に存在していた。

25℃、2.75~4.5V、放電レート0.5Cにおける初期放電容量

は 181.9 mAh/g であり、平均電圧は 4.021 V であった。50 回充放電サイクル後の容量維持率は 83.3% であった。

産業上の利用可能性

- 5 以上説明したように、本発明によれば、リチウムイオン二次電池にとって有用である高電圧および高容量用途で、高サイクル耐久性および高安全性を備えているリチウムイオン二次電池用正極材料が提供される。

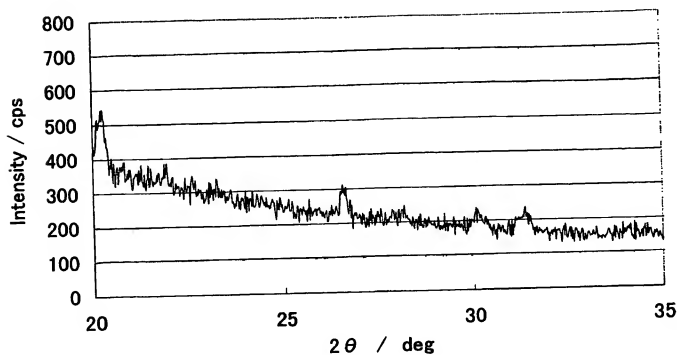
請求の範囲

1. 一般式、 $\text{Li}_x\text{C}_y\text{O}_z\text{A}_a\text{B}_b\text{O}_c\text{F}_f$ (AはAlまたはMg, Bは4族遷移元素,
 $0.90 \leq a \leq 1.10$, $0.97 \leq b \leq 1.00$, $0.0001 \leq c \leq 0.03$, $0.0001 \leq d \leq 0.03$, $1.98 \leq e \leq 2.02$, $0 \leq f \leq 0.02$, 0.00
5 $01 \leq c + d \leq 0.03$)で表される粒子状のリチウムイオン二次電池用正極活
質であり、かつ、元素A、元素Bおよびフッ素が粒子の表面近傍に均一に存在し
ていることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。
2. 上記粒子状のリチウムイオン二次電池用正極活物質に含まれる上記Aまた
はBで表される元素の少なくとも一部が粒子のコバルト原子を置換した固溶体で
10 あることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のリチウム二次電池用正極材料。
3. 上記元素Aと上記元素Bの原子比が、 $0.33 \leq c/d \leq 3.00$ かつ
 $0.02 \leq c + d \leq 0.02$ であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2
項に記載のリチウム二次電池用正極材料。
4. 上記元素Bの単酸化物の存在量が20%以下であることを特徴とする請
15 求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極材
料。
5. 上記元素Aがマグネシウムであることを特徴とする請求の範囲第1項ない
し第4項のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極材料。
6. 上記元素Bがジルコニウムであることを特徴とする請求の範囲第1項ない
20 し第5項のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極材料。
7. Cu-K α 線を用いた高感度X線回折スペクトルにおいて、 2θ 28 \pm
1 $^\circ$ における回折ピークが認められないことを特徴とする請求の範囲第1項ない
し第6項のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極材料。
8. 上記粒子状のリチウムイオン二次電池用正極活物質が、一次粒子が10個
25 以上凝集して二次粒子を形成した粒子からなり、上記二次粒子の平均粒径が2 \sim
20 μm であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第7項のいずれか1項
に記載のリチウム二次電池用正極材料。
9. 一般式、 $\text{Li}_x\text{C}_y\text{O}_z\text{A}_a\text{B}_b\text{O}_c\text{F}_f$ (AはAlまたはMg, Bは4族遷移元素,
 $0.90 \leq a \leq 1.10$, $0.97 \leq b \leq 1.00$, $0.0001 \leq c \leq 0.03$, $0.$

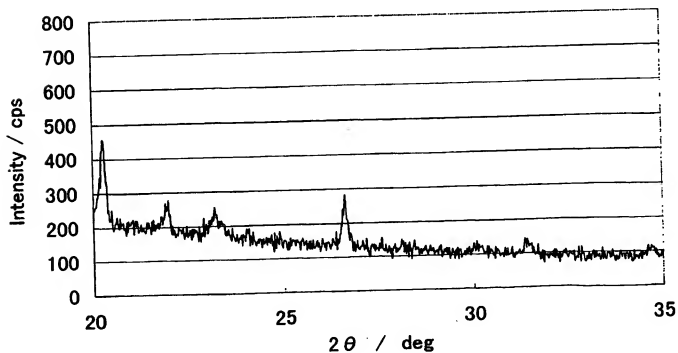
$0.001 \leq d \leq 0.03$, $1.98 \leq e \leq 2.02$, $0 \leq f \leq 0.02$, $0.0001 \leq c + d \leq 0.03$)で表される粒子状のリチウムイオン二次電池用正極活物質であり、かつ、元素A、元素Bおよびフッ素が粒子の表面近傍に均一に存在しているリチウム二次電池用正極材料を製造するにあたって、

- 5 一次粒子が10個以上凝集して二次粒子を形成した粒子からなり、少なくともオキシ水酸化コバルトまたは水酸化コバルトのいずれか含むコバルト原料と、炭酸リチウムと、上記元素Aおよび元素Bを含む原料とを混合して焼成することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

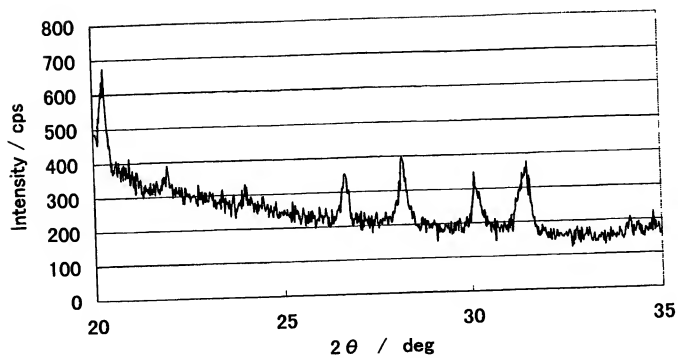
第 1 図



第 2 図



第3図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/07223

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X. A	JP 2001-273896 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 05 October, 2001 (05.10.01), Claims 1, 2; Par. Nos. [0024], [0084] (Family: none)	1-4, 6-9 5
P, X	JP 2002-358963 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 13 December, 2002 (13.12.02), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0009] to [0013], [0018] to [0019] (Family: none)	1-9
A	JP 2002-60225 A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 26 February, 2002 (26.02.02), Claims 1 to 14 (Family: none)	8, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 September, 2003 (03.09.03)Date of mailing of the international search report
16 September, 2003 (16.09.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/07223

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-158010 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 31 May, 2002 (31.05.02), Claim 1; Par. Nos. [0027], [0028] (Family: none)	8, 9
A	JP 2002-42811 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 08 February, 2002 (08.02.02), Claims 1 to 6 (Family: none)	8, 9
A	JP 2002-260666 A (Asahi Kasei Corp.), 13 September, 2002 (13.09.02), Par. No. [0025] (Family: none)	8, 9
A	JP 2002-124257 A (Denso Corp.), 26 April, 2002 (26.04.02), Par. No. [0036] (Family: none)	8, 9
A	JP 10-308218 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 17 November, 1998 (17.11.98), Claims 1, 6 (Family: none)	8, 9
A	JP 2000-30693 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 28 January, 2000 (28.01.00), Par. Nos. [0013] to [0015] (Family: none)	8, 9
A	JP 4-319260 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 November, 1992 (10.11.92), Claims 1, 2 (Family: none)	1-9
A	EP 1154503 A1 (SONY CORP.), 14 November, 2001 (14.11.01), Claim 1 & JP 2001-319652 A Claim 1	1-9
A	US 2002/61444 A1 (Ho-Jin Kweon et al.), 23 May, 2002 (23.05.02), Claim 1 & JP 11-317230 A Claim 1	1-9
A	JP 2002-87824 A (Tokuyama Corp.), 27 March, 2002 (27.03.02), Claim 1 (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07223

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-216760 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 02 August, 2002 (02.08.02), Claim 1 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-273896 A (三洋電機株式会社), 2001. 10. 05, 請求項 1, 2, 【0024】, 【0084】	1-4, 6-9
A	(ファミリーなし)	5
P, X	JP 2002-358963 A (日本化学工業株式会社), 2002. 12. 13, 請求項 1-5, 【0009】-【0013】, 【0018】-【0019】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2002-60225 A (石原産業株式会社), 2002. 02. 26, 請求項 1-14 (ファミリーなし)	8, 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 09. 03

国際調査報告の発送日

16.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JIP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植前 充司



4X

3132

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 2002-158010 A (住友金属鉱山株式会社), 2002. 05. 31, 請求項 1, 【0027】, 【0028】 (ファミリーなし)	8, 9
A	JP 2002-42811 A (住友金属鉱山株式会社), 2002. 02. 08, 請求項 1-6 (ファミリーなし)	8, 9
A	JP 2002-260666 A (旭化成株式会社), 2002. 09. 13, 【0025】 (ファミリーなし)	8, 9
A	JP 2002-124257 A (株式会社デンソー), 2002. 04. 26, 【0036】 (ファミリーなし)	8, 9
A	JP 10-308218 A (日亜化学工業株式会社), 1998. 11. 17, 請求項 1, 6 (ファミリーなし)	8, 9
A	JP 2000-30693 A (住友金属鉱山株式会社), 2000. 01. 28, 【0013】 - 【0015】 (ファミリーなし)	8, 9
A	JP 4-319260 A (松下電器産業株式会社), 1992. 11. 10, 請求項 1, 2 (ファミリーなし)	1-9
A	EP 1154503 A1 (SONY CORPORATION), 2001. 11. 14, 請求項 1 & JP 2001-319652 A, 請求項 1	1-9
A	US 2002/61444 A1 (Ho-Jin Kweon et al.), 2002. 05. 23, 請求項 1 & JP 11-317230 A, 請求項 1	1-9
A	JP 2002-87824 A (株式会社トクヤマ), 2002. 03. 27, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2002-216760 A (日亜化学工業株式会社), 2002. 08. 02, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-9